

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502552

(43) 公表日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 3/06	L A P	8215-4 J	
67/02	L N Z	8830-4 J	
67/04	L P M	8830-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願平7-505903  
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)7月20日  
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)3月20日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 8 3 0 8  
(87) 国際公開番号 W O 9 5 / 0 4 1 0 8  
(87) 国際公開日 平成7年(1995)2月9日  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 0 9 7 , 5 6 3  
(32) 優先日 1993年7月27日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,  
D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M  
C , N L , P T , S E ) , J P , K R

(71) 出願人 エバーコーン インク  
アメリカ合衆国 48243-1668 ミシガン  
州 デトロイト ルネサンス センター  
400  
(72) 発明者 ブロームバーゲン, スティーブン  
アメリカ合衆国 48178 ミシガン州 サ  
ウス レイヨン アン リーン ドライブ  
12739  
(72) 発明者 ナラヤン, ラマニ  
アメリカ合衆国 48864 ミシガン州 オ  
ケモス コニファ サークル 4275  
(74) 代理人 弁理士 飯田 堅太郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 デンブンエステルとポリエステルの配合物からなる生物分解性成形用生成物とフィルム

(57) 【要約】

生物分解性で疎水性のデンブンエステルと生物分解性ポリエステルおよび任意に生物分解性相溶性可塑剤および/または混和性充てん剤を含む混和性ブレンドから調製された生物分解性成形用生成物とフィルム。

## 【特許請求の範囲】

1. 生物分解性で疎水性デンプンエステルおよび生物分解性ポリエステルを含有する相溶性配合物から調製された生物分解性成形用生成物またはフィルム製品。
2. 前記デンプンエステルが50%以上のアミロース含量を有する請求項1記載の製品。
3. 前記デンプンエステルが70%以上のアミロース含量を有する請求項2記載の製品。
4. 前記デンプンエステルが0.4～2.5DSの置換度を有する請求項2記載の製品。
5. 前記デンプンエステルが1.0～2.0DSの置換度を有する請求項4記載の製品。
6. 前記デンプンエステルが1.2～1.7DSの置換度を有する請求項5記載の製品。
7. 前記デンプンエステルが、コーンスターチ、ポテトスターチ、タピオカデンプン、米デンプン、小麦デンプンおよびカッサバデンプンからなる群から選択されるデンプンのエステルである請求項1記載の製品。
8. 前記ポリエステルが、ポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)、ポリ(ビニルアセレート-co-ビニルアルコール)(PVAc/VAc)、ポリ乳酸またはポリラクチド(PLA)、ポリグリコール酸またはポリグリコリド(PGA)、および立体異性体の組合せを含む関連共重合体、微生物および合成のポリ(β-ヒドロキシブチレート)(PHB)、ポリ(β-ヒドロキシブチレート-co-β-ヒドロキシバリレート)(PHB/V)、ポリ(β-ヒドロシアルカノエート)(PHA)および脂肪族の生物分解性ポリエステルなどの生物分解性ポリエステルからなる群から選択される請求項1記載の製品。
9. さらに溶媒タイプの低分子量の可塑剤を含む請求項1記載の製品。
10. 前記可塑剤が、フタル酸エステル(ジメチル-、ジエチル-、ジプロピル-、ジブチル-、ジヘキシル-、ジヘプチル-、ジオクチル-等)、ジメチル-およびジエチル琥珀酸エステルおよび関連エステル、グリセロールトリアセレート(トリアセチン)、グリセロールモノ-およびジアセレート、グリセロールモノ-

-ジおよびトリプロピオネート、グリセロールトリブタノエート（トリブチリン）、グリセロールモノ-およびジブタノエート、グリセロールモノ-、ジ-およびトリステアレートおよびグリセロールエステル、乳酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リシノール酸エステル、脂肪酸エステル、エルカ酸エステル、大豆油およびひまし油からなる群から選択される請求項9記載の製品。

11. さらに、充てん剤を生成物に添加することにより、形成された生成物の性質の範囲を増加させるステップからなる請求項1記載の製品。

12. 充てん剤を添加する前記ステップが、形成された生成物の特徴の範囲を広げるために無機または有機の充てん剤を添加するものとしてさらに定義される請求項11記載の製品。

13. 充てん剤を添加する前記ステップが、タルク（含水珪酸マグネシウム）、二酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、砂、白亜、石灰石、珪藻土、珪酸塩、窒化ホウ素、雲母、ガラス、石英およびセラミックスからなる群から選択される無機充てん剤、およびデンプン、セルロース、木粉および繊維、ペカン繊維からなる群から選択される生物分解性有機充てん剤、および他の無機と有機の充てん剤材料を添加するものとしてさらに定義される請求項12記載の方法。

14. 生物分解性で疎水性デンプンエステルおよび生物分解性ポリエステルを含有する相溶性配合物を混合することによる生物分解性成形用生成物またはフィルム生成物を調製する方法。

15. 前記デンプンエステルが50%以上のアミロース含量を有する請求項14記載の方法。

16. 前記デンプンエステルが70%以上のアミロース含量を有する請求項15記載の方法。

17. 前記デンプンエステルが0.4～2.5DSの置換度を有する請求項15記載の方法。

18. 前記デンプンエステルが1.0～2.0DSの置換度を有する請求項17記載の方法。

19. 前記デンプンエステルが1.2～1.7DSの置換度を有する請求項18

記載の方法。

20. 前記デンプンが、コーンスターチ、ポテトスターチ、タピオカデンプン、米デンプン、小麦デンプンおよびカッサバデンプンからなる群から選択される請求項14記載の方法。

21. 前記ポリエステルが、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)(PCL)、ポリ(ビニルアセテート-co-ビニルアルコール)(PVAc/VA)、ポリ(乳酸)またはポリラクチド(PLA)、ポリ(グリコール酸)またはポリグリコリド(PGA)、および立体異性体の組合せを含む関連共重合体、微生物および合成のポリ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート)(PHB)、ポリ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co- $\beta$ -ヒドロキシバリレート)(PHB/V)、ポリ( $\beta$ -ヒドロキシアルカノエート)(PHA)、および脂肪族の生物分解性ポリエステルなどの生物分解性ポリエステルからなる群から選択される請求項14記載の方法。

22. さらに溶媒タイプの低分子量の可塑剤を添加するステップからなる請求項14記載の方法。

23. 前記可塑剤が、フタル酸エステル(ジメチル-、ジエチル-、ジプロピル-、ジブチル-、ジヘキシル-、ジヘプチル-、ジオクチル-等)、ジメチル-およびジエチル琥珀酸エステルおよび関連エステル、グリセロールトリアセテート(トリアセチン)、グリセロールモノ-およびジアセテート、グリセロールモノ-ジおよびトリプロピオネート、グリセロールトリブタノエート(トリブチリン)、グリセロールモノ-およびジブタノエート、グリセロールモノ-、ジ-およびトリステアレートおよびグリセロールエステル、乳酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リシノール酸エステル、脂肪酸エステル、エルカ酸エステル、大豆油およびひまし油からなる群から選択される請求項22記載の方法。

24. さらに、充てん剤を生成物に添加することにより、形成された生成物の性質の範囲を増加させるステップからなる請求項14記載の方法。

25. 充てん剤を添加する前記ステップが、形成された生成物の特徴の範囲を広げるために無機または有機の充てん剤を添加するものとしてさらに定義される請求項24記載の方法。

26. 充てん剤を添加する前記ステップが、タルク（含水珪酸マグネシウム）、二酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、砂、白亜、石灰石、珪藻土、珪酸塩、窒化ホウ素、雲母、ガラス、石英およびセラミックスからなる群から選択される無機充てん剤、およびデンプン、セルロース、木粉および繊維、ペカン繊維からなる群から選択される生物分解性有機充てん剤、および他の無機と有機の充てん剤材料を添加するものとしてさらに定義される請求項25記載の方法。

表 1 : 混合溶液からのフィルムの調製 ;

アセトン/塩化メチレン (45/55 vol%) 中における修飾澱粉とポリ  
( $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co-20%- $\beta$ -ヒドロキシバレレート)

試料 No.	混合比 修飾澱粉 - PHB/V	成分配合量 (g)		溶剂量 (mL)	
		修飾澱粉	PHB/V-20%V	アセトン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ex. 4-1	100-0	7.5	0	11	14
Ex. 4-2	80-20	12.0	3.0	31.5	38.5
Ex. 4-3	50-50	7.5	7.5	45	55
Ex. 4-4	0-100	0	7.5	40	49

表 2 : 溶液流延ブレンドから調製したフィルムのDSC熱分析 ;

アセトン/プロピオネート化スターチとポリ

(β-ヒドロキシブチレート-co-20%-β-ヒドロキシバレレート)

試料 No.	混合比 修飾澱粉- PHB/V	DSC走査No.	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Ex. 4-1	100-0	1 <sup>a</sup> 2	138 139	ND <sup>b</sup> ND <sup>b</sup>	ND <sup>b</sup> ND <sup>b</sup>
Ex. 4-2	80-20	1 <sup>c</sup> 2	136 141	118 114	8.8 8.0
Ex. 4-3	50-50	1 <sup>c</sup> 2	ND <sup>b</sup> ND <sup>b</sup>	105 114	19 18
Ex. 4-4	0-100	1 2	ND <sup>b</sup> -4	116 118	43 30

a) 試料は145℃、20分でアニール

b) ND=-40℃~250℃の範囲で検出されず。

c) 試料は90℃×20min でアニール

表 3 : ブレンド押出品のDSC熱分析；プロピオネート化澱粉とポリ  
 (β-ヒドロキシブチレート-12%-β-ヒドロキシバレレート) とトリアセチン<sup>a</sup>

試料 No.	混合比 修飾澱粉- PHB/V トリアセチン	DSC走査No.	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)
Ex. 5-1	100-0-0	1 <sup>b</sup> 2	130 128	NDC NDC	NDC NDC
Ex. 5-2	45-45-10	1 2	NDC 84	143/156 154	29 26
Ex. 5-3	40-40-20	1 2	26 -	155 -	30 -
Ex. 5-4	0-0-100	1 2	2 6	161 155/164	57 57

a) ブレンド物は1%窒化ホウ素核剤を含む。

b) 試料は125℃でアニール

c) ND=0~125℃の範囲で検出されず。



表 4 : 押出しブレンド物のDSC-DNC熱分析 ;

ポリ (  $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co-10%- $\beta$ -ヒドロキシバレレート )  
とトリアセチン

試料 No.	混合比 PHB/V- トリアセチン	DSC走査No.	Tg <sup>b</sup> (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
Ex. 5-6	100-0	1 2	0.6/14/20 -	167 150/166	61 72
Ex. 5-7	90-10	1 2	-30/-7/11 -	160 144/161	46 51
Ex. 5-8	80-20	1 2	-49/-22/6 -	155 135/152	44 48

a) 全ての試料は1%窒化ホウ素核剤を含む。

b) 値は順に貯蔵弾性率 (E'), 損失弾性率 (E''), 損失正接 (tan  $\delta$ ) である。  
同条件で示差機械分析 (DMA) により測定:  
ポリエチレンのE' とE'' は106℃と117℃で測定

表 5 : 押出しブレンド物のDSC熱分析プロピオネート化スターチと  
ポリ(ε-カプロラクトン)とトリアセチン<sup>a</sup>

試料 No.	混合比 修飾澱粉- PCL- トリアセチン	DSC走査No.	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Ex. 5-1	100-0-0	1 <sup>b</sup> 2	130 128	ND <sup>c</sup> ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup> ND <sup>c</sup>
Ex. 5-4	38-53-9	1 2	-9 -11	55 56	31 29
Ex. 5-5	0-0-100	1 2	-60 -60	62 59	45 23

a) ブレンド材: プロピオネート化スターチ 39wt%  
ポリ(ε-カプロラクトン) 53wt%  
トリアセチン 8wt%

b) 試料は135°Cでアニール

c) ND=0~125°Cの範囲で検出されず。

表 6 : 二軸押出し射出成形及び引張り試験に使用するマスタバッチの組成物

成 分 (P P C)	マスタバッチNo.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
修飾HVI澱粉 (実施例1)	0	0	0	0	0	90	45	0	0	0	0	0
修飾HVI澱粉 (実施例2)	90	81	63	67.5	47.2	0	0	67.5	47.2	40.5	85	42.5
PCL a	0	0	0	22.5 (25%)	15.8 (25%)	0	45 (50%)	0	0	0	0	0
PHB/V-12%V a	0	0	0	0	0	0	0	22.5 (25%)	15.8 (25%)	40.5 (50%)	0	42.5 (50%)
トリグリセリン <sup>a</sup> (グリセロールトリアセート)	10 (10%)	9 (10%)	7 (10%)	10 (10%)	7 (10%)	10 (10%)	10 (10%)	10 (10%)	7 (10%)	9 (10%)	15 (15%)	15 (15%)
タルク	0	10	30	0	30	0	0	0	30	10	0	0
窒化ホウ素	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1
合計相対重量 (g)	100	100	100	100	100	100	100	101	101	101	100	101

a) 括弧内はマスタバッチのポリマー基準に対するwt%

表 7 : 生分解性スターチエステル組成物と、生分解性ポリエステルとのブレンド物から  
調製した射出成形試験片の引っ張り特性

マスター バッチ No.	最大引っ張り強さ (Pa)			ヤング率 (MPa)			破断伸び (%)		
	10 % RH	50 % RH	93 % RH	10 % RH	50 % RH	93 % RH	10 % RH	50 % RH	93 % RH
1	1700 ± 178 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	2455 ± 161 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	1715 ± 224 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.235 ± 0.013 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	0.262 ± 0.011 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	0.164 ± 0.017 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.67 ± 0.06 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	1.14 ± 0.12 <sup>a</sup> (3) <sup>b</sup>	1.13 ± 0.24 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>
2	3232 ± 343 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	3019 ± 281 <sup>a</sup> (10) <sup>b</sup>	2388 ± 191 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.376 ± 0.021 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.376 ± 0.054 <sup>a</sup> (10) <sup>b</sup>	0.398 ± 0.050 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.92 ± 0.16 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.03 ± 0.20 <sup>a</sup> (10) <sup>b</sup>	1.14 ± 0.14 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>
3	5141 ± 327 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	4524 ± 71 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	4001 ± 380 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	0.763 ± 0.037 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	0.662 ± 0.028 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.624 ± 0.019 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	1.28 ± 0.29 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	1.95 ± 0.39 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.57 ± 0.21 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>
4	2485 ± 81 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2296 ± 121 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	1864 ± 69 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.190 ± 0.014 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.156 ± 0.007 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.126 ± 0.013 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	1.71 ± 0.12 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2.02 ± 0.35 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	2.48 ± 0.15 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>
5	3765 ± 131 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	2823 ± 88 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2272 ± 59 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	0.496 ± 0.038 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.390 ± 0.055 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.372 ± 0.020 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	1.28 ± 0.09 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.45 ± 0.16 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	1.65 ± 0.24 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>
6	2292 ± 158 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	2466 ± 206 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2040 ± 355 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.214 ± 0.024 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.175 ± 0.009 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.122 ± 0.021 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	1.20 ± 0.04 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	1.89 ± 0.51 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	3.01 <sup>d</sup> ± 0.11 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>
7	-	2156 ± 20 <sup>a</sup> (11) <sup>b</sup>	-	-	0.100 ± 0.003 <sup>a</sup> (11) <sup>b</sup>	-	-	19.9 ± 3.3 <sup>a</sup> (11) <sup>b</sup>	-
8	2441 ± 183 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	2342 ± 243 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	2007 ± 107 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.223 ± 0.018 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	0.195 ± 0.013 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	0.174 ± 0.011 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	1.31 ± 0.14 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	1.63 ± 0.18 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	1.72 ± 0.13 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>
9	3326 ± 77 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2852 ± 85 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	2491 ± 103 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.606 ± 0.054 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.490 ± 0.024 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.498 ± 0.043 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.78 ± 0.05 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.90 ± 0.09 <sup>a</sup> (7) <sup>b</sup>	0.76 ± 0.08 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>
10	1888 ± 52 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1841 ± 36 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1479 ± 59 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.214 ± 0.010 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	0.219 ± 0.014 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	0.179 ± 0.015 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.17 ± 0.07 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.16 ± 0.06 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>	1.15 ± 0.08 <sup>a</sup> (8) <sup>b</sup>
11	2896 ± 322 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	2172 ± 445 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	1710 ± 119 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	0.160 ± 0.008 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	0.198 ± 0.007 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	0.100 ± 0.011 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	2.27 ± 0.64 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>	1.78 ± 0.59 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	3.07 <sup>d</sup> ± 0.11 <sup>a</sup> (5) <sup>b</sup>
12	-	2041 ± 67 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	-	-	0.149 ± 0.008 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	-	-	6.01 ± 0.56 <sup>a</sup> (9) <sup>b</sup>	-

a) 標準偏差 (1 x s)

b) 括弧内は平均値及び標準偏差の計算に用いられた試験片の数 (#)

表 8 : 生物特性スターチエステル組成物及び生分解性ポリエステルブレンド物からの

射出成形試験片の引っ張り特性の傾向

マスター バッチ No.	PCL (wt.%) <sup>a</sup>	PHBV-12%V (wt.%) <sup>a</sup>	タルク (PH)	トリアセチン (wt.%) <sup>a</sup>	最大 引っ張り強さ (Psi) <sup>b</sup>	ヤング率 (MPsi) <sup>b</sup>	断破伸び (%)
1 <sup>c</sup> 4 <sup>c</sup>	0 25	0 0	0 0	10 10	2455 2296	0.262 0.156	1.14 2.02
3 <sup>c</sup> 5 <sup>c</sup>	0 25	0 0	30 30	10 10	4524 2823	0.662 0.390	1.95 1.45
6 <sup>d</sup> 7 <sup>d</sup>	0 50	0 0	0 0	10 10	2466 2156	0.175 0.100	1.89 19.9
1 <sup>c</sup> 8 <sup>c</sup>	0 0	0 25	0 0	10 10	2455 2342	0.262 0.195	1.14 1.63
3 <sup>c</sup> 9 <sup>c</sup>	0 0	0 25	30 30	10 10	4524 2852	0.662 0.490	1.95 0.90
2 <sup>d</sup> 10 <sup>d</sup>	0 0	0 50	10 10	10 10	3019 1841	0.376 0.219	1.03 1.16
11 <sup>c</sup> 12 <sup>c</sup>	0 0	0 50	0 0	15 15	2172 2041	0.198 0.149	1.78 6.91

a) マスターバッチにおけるポリマー基準

b) RH50% 48時間で平衡化した試料の値 (平均偏差, 試験片の数等表-3参照)

c) 修飾澱粉は実施例2の方法で調製

d) 修飾澱粉は実施例1の方法で調製

## 【発明の詳細な説明】

デンプンエステルとポリエステルとの配合物からなる

生物分解性成形用生成物とフィルム

技術分野

本発明は、疎水性修飾デンプンを含有する生物分解性熱可塑性フィルムと成形用組成物の調製に関する。より具体的には、本発明は、向上した加工性、高められた耐水性および広い範囲の機械的性質を有する生成物を与える生物分解性デンプンエステルと生物分解性ポリエステルとの配合物の製造方法に関する。

発明の背景

従来、プラスチックは、強く、軽量で耐久性があり生物耐性のある高分子材料をもたらすように配合されてきた。プラスチックを多くの用途に特に選択される材料としているのはその耐久性と非破壊性である。しかし、これらの同じ性質が、プラスチックが廃棄の段階に入るときに問題となる。最近の傾向は生物分解性のあるプラスチックを作ることであり、そのようなほとんどのプラスチックが最初に 1980 年代中頃に商品化されている<sup>1</sup>。

初期の「生物分解性」プラスチックの中には、生物分解性のないポリオレフィンとデンプンとの配合物があり、これらにはせいぜい部分的に生物分解性があっただけである<sup>2-4</sup>。これらのプラスチックは、堆肥化などの廃棄物管理施設に適合性のあるものではない。さらに、当時、生物分解性物質を扱うことのできる適当な施設は存在しなかった。堆肥化の代わりに、これらの生成物は通常は衛生埋立地に埋められて終わった。

通常、埋立地はプラスチックおよび有機廃棄物の集積所としてはまずい選択である。埋立地は、湿気が無いかほとんど無く、かつそれを無視できる微生物活性しか提供しないことにより生物分解を遅らせるように意図されたプラスチックで満たされた墓である。有機廃物、例えば芝や庭の廃物、紙および食品廃物は後世のために保存されるべきそのような埋立地に埋設されるべきではない。従って、これらの材料を堆肥化設備に移して、これらを生物分解させて腐食土または堆肥を作らせる傾向が高まりつつある。次に、この堆肥は新しい植物成長のための貴

重な土添加物として用いることができる。

プラスチックが再生可能な資源を主要原料成分として生物分解可能なものに設計された場合、プラスチックは生態学的に望ましいメカニズムの一部となることができる。

天然材料の生物分解は、水と二酸化炭素以外に主要な生成物として貴重な堆肥を作る。そのような二酸化炭素は固定される、即ち中性の二酸化炭素であるために、温室効果の原因となる気体の増加に寄与しない。

同時出願中の特許出願<sup>5</sup>は、生物分解性で疎水性の修飾デンプンを調製し、そして前記修飾デンプンおよび任意に相溶性生物分解性可塑剤および／または混和性充てん剤を含有する熱可塑性生成物を形成するステップからなる生物分解性成形生成物とフィルムの調製方法を記載している。同時出願中の特許出願<sup>5</sup>の重要な特徴は、そこに記載されている修飾デンプン重合体は完全に生物分解性であり、それまでに記載された石油ベースの従来のプラスチックに関する生物分解性デンプン組成物のブレンドとは対照的である。そのような配合組成物はせいぜい生物崩壊性 (biodegradable) であって、完全に生物分解性ではない<sup>2-4</sup>。堆肥化にあたり、生物分解性のない成分は分解せずに環境中にこれら成分を非可逆的に蓄積させて土の生産性と肥沃性を低下させる<sup>6</sup>。先行技術に記載されたそのような「生物分解性」 (biodegradable) 配合組成物がたとえ部分的に生物分解性であっても、得られた堆肥はほとんど有用性を持たない。実際、これらの処理できない成分は元の廃物混合物中よりも著しく高い濃度で最終堆肥に存在し続ける<sup>6</sup>。

Rowell、SchultzおよびNarayanは、バイオマスからの材料と化学品から出発したテクノロジーに関する概説を発表した<sup>7</sup>。この本の最初の章で、Narayanは再生可能な資源に基づく環境的に適合する重合体の必要性を論じている。この本では、セルロース系ポリスチレン混合物および木材プラスチック混合物を調製するために相溶化剤／界面改質剤として用いられた特製のセルロース／ポリスチレングラフト重合体が論じられている (第5章、57～75ページ)。このグラフト共重合体は乳化剤として働き、セルロース系マトリックスの連続相内でポリスチレン相の安定化微細分散物を提供する。

Narayan<sup>8</sup>の米国特許第4,891,404号は、そのようなグラフト重合体を調製するために用いられる特定の求核置換反応を論じており、それら重合体は多糖類と合成熱可塑性ポリマーとの安定した生物分解性配合物に対する高い適応性を示す生物分解性の熱可塑性共重合体であることが記載されている。該特許は、セルロース／デンプンの天然生体高分子物質の製造に関する問題とそのような重合体の分子量および置換度を調節することに関する問題を論じている。さらに、NarayanとStacyらの初期の論文<sup>9-11</sup>は生物分解性のある天然／合成グラフト共重合体を論じている。

1992年3月10日発行のLay<sup>12</sup>の米国特許第5,095,054号は、例えば押出機で材料を加工可能にするために、デンプン用可塑剤として水を使用すること（デンプン「破壊化」（“destructurization”）と呼ばれる）を開示している。それから誘導された生成物は蒸発により環境中に迅速に水を失うという問題を有する傾向がある。その結果、この種類の材料は月日とともに脆くなる傾向がある。これらの材料は非常に水の影響を受けやすく、熱可塑性プラスチック製品の大半の用途に望ましくない。

水の影響を受けやすいというこの問題に取り組むために、前記特許は破壊化デンプンと多様な石油を基材とする合成プラスチックとの多様なブレンドも含む。そのようなブレンドは、デンプン添加の上記のポリオレフィンと同様、せいぜいわずかに生物分解性があるだけで、完全な生物分解性があるわけではない<sup>2-4</sup>。同様なデンプン／ポリオレフィン組成物がFertecグループにより報告されている<sup>13</sup>。

1989年10月10日発行のAime<sup>14</sup>の米国特許第4,873,270号は、ポリウレタンと例えばポリ塩化ビニルおよび炭水化物（ジャガイモ粉等）とのブレンドを記載している。1974年11月26日発行のClendinningらの米国特許第3,850,862号と同第3,850,863号<sup>15,16</sup>は、自然に生物分解する生成物（樹皮、タンパク質、デンプン、ピートモス、おがくず等）とジアルカノイル重合体<sup>15</sup>、例えばポリアルキレンアジペートまたはオキシアルカノイル重合体<sup>16</sup>、例えばポリカプロラクトンとのブレンドを開示している。



1989年9月5日発行のLacourseら<sup>17</sup>の米国特許第4,863,655号は、ポリビニルアルコールを含有し水溶性高アミロースデンプン系の組成物を開示している。バラ緩衝材または「ピーナッツ殻」タイプの発泡性包装材への用途が意図されるこの生物分解性修飾デンプン生成物は、例えば非常に低い置換度を有するヒドロキシプロピル化デンプンを含有している。この種類の修飾デンプンは親水性が高く溶性である；このデンプンは、0.19の理論置換度に対応する約5重量%のプロピレンオキシドを含有している。これは、アンヒドログルコース繰返し単位上の3つの利用できるヒドロキシル基によれば3となるデンプンへの最大置換度に比較して非常に低い置換度である。配合成分として典型的に用いられるポリビニルアルコールはさらにこれらの材料の水の影響を受けやすい性質を高める。バラ緩衝材包装の場合、そのようなデンプンベースの発泡体の水溶性は実際にポジティブであり、排水口に水でそれら材料を単に洗い流すことにより環境的に好都合な方法で処理され、続いて該材料は下水道システムで生物分解される。しかし、種々の包装用途、ファーストフード用刃物類、皿、コップ等のための成形性組成物を利用する他の用途には耐湿性の必要性が根本的な重要性を有している。

生物分解性材料とブレンドに関する先行技術はデンプンを基材とする材料に限定されており、この場合デンプン成分は親水性（感水性）である。押出機、射出成形機等の慣用のプラスチック加工装置で容易に加工可能である完全に生物分解性のある生成物として疎水性で熱可塑性の修飾デンプンを含有するブレンドに関する先行技術は存在していない。

エステル化およびエーテル化反応によるデンプンの修飾に関する文献には多くの特許と出版物がある。市販されているほとんどの修飾デンプン生成物は、食物への用途または紙への接着のためにそれらの溶液特性を変えるように設計された低い置換度（DS）レベルを有している。例えば、アセチル化デンプンは100年間以上前に知られていた。約0.3～約1DSの範囲の酢酸デンプンは水溶性を代表するものである<sup>18</sup>。例えば、サラダドレッシングのために用いられる消費のために市販されているデンプンエステルは、典型的には0.1DS未満の置換度を有している。例えば、0.07DSと等価である4%処理レベルまでの琥珀

酸デンプン誘導体が米国食品医薬品局（FDA）により食品用途のために認可されている<sup>19</sup>。フィルムと繊維適用のために熱可塑性セルロースエステルに類似した有機溶媒可溶性と熱可塑性のために、高度にアセチル化されたデンプンはずいぶん昔から興味を持たれていた。この初期の開発にもかかわらず、高DSデンプンエステルは類似のセルロース誘導体に強度と費用の点で匹敵できるものではなかったために商品化されなかった<sup>18</sup>。最初の注目を集めたのはデンプントリエステルであったが、強度がなく衝撃耐性が不十分であった<sup>20,21</sup>。そのような高DSデンプンエステルは、明確な溶融転移を示すそれらの結晶性により特徴付けられる<sup>22</sup>。これらの高DSデンプンエステルは生物分解性ではない。Rivardらは、嫌気性条件下で、約DS = 1.7の置換レベルよりも高いデンプンエステル（ならびにセルロースエステルなどの多糖の他のエステル）は生物分解性ではないことを示した<sup>23</sup>。本発明者らは堆肥化条件下の実験室において同様な結果を得た。

同時出願中の特許出願において<sup>5</sup>、出願人は無水条件下で独特の均一住塩基触媒システムにより調製された適当な置換度を有するデンプンエステルを設計し、これにより完全な生物分解性を保ちながら良好な機械的性質を有するデンプンエステル組成物を得ることが可能となった。これは、そのようなデンプンエステル組成物が好ましくは0.4～2.5DS、さらに好ましくは1.0～2.0、そして最も好ましくは1.2～1.7DSの範囲の中程度の置換度を有することを必要とする。組成物の最後の範囲は、機械的性質、耐水性、加工性および生物分解速度において最も好ましいバランスを有している。この同時出願中の特許出願<sup>5</sup>により調製されるデンプンエステルは主に無定形の重合体であり、もとの残存天然デンプン結晶性は、用いられる均一な修飾プロセスのために存在しないか、またはわずかに存在するだけである。限定されずに、この方法により作られたデンプンエステルの新しい結晶構造の欠如は、非晶性共重合体を与える中程度の置換度に関係する。高DSデンプントリエステルは、結晶化に必要な高分子鎖規則性を有するホモ重合体の構造に近付いている。一方、この同時出願中の特許出願<sup>5</sup>のデンプンエステルにおいて、アンヒドログルコース繰返し単位上のエステル基の配置はおそらく統計的にランダムな分散パターンに従い、不規則な高分子鎖

がもたらされ、独特な性質を有する新規な無定形熱可塑物質が得られる。

ブレンドポリマーの概念は新しいものではなく、有用なブレンドの多くの組合せが知られている。実際、ポリマーブレンドは、その市場的重要性が増大しつつあるために近年科学的研究の重要な主題となっている<sup>24</sup>。相溶性 (miscible) ブレンドの例として、NORYLの商標名でジェネラルエレクトリックから市販されているポリスチレン/ポリフェニレンオキシドブレンドが挙げられ、これはポリスチレン (PS) と比較して高い寸法安定性を有しながら、ポリフェニレンオキシド (PPO) 成分をさらに容易に処理可能としている<sup>25</sup>。二つのポリマーの相溶性の結果として、組成物に依存するブレンドの単一ガラス転移温度  $T_g$  が Fox-Flory 理論 (PS に関する  $T_g$  は約  $100^{\circ}\text{C}$  であり、PPO に関する  $T_g$  は約  $210^{\circ}\text{C}$  である) にしたがってもたらされる。

ポリマーブレンドについてかなりの研究が行なわれたにもかかわらず、リグノセルロース系や他の天然重合体系 (例えばデンプンおよびデンプン誘導体) はポリマーブレンドやアロイの調製にはほとんど利用をみなかった<sup>9</sup>。発明者らは材料用途のために天然重合体を含有するいくつかのブレンドとアロイを報告している。Narayanaらはリグノセルロース<sup>11</sup>、デンプン<sup>8-10</sup>、および酢酸セルロース<sup>7,11</sup> を含有する複数のブレンドとアロイを報告している。Bloembergenらは、天然に存在する PHB/V の複数のブレンドについて報告している<sup>26-31</sup>。ブレンド (blends) およびアロイ (alloys) という用語は、この二つの概念を同一とする意味体系が便利であるためにしばしば区別なく使われている。「ブレンド」という用語は2種類以上の重合体の混合物を示す一般用語であり、「アロイ」という用語は特定の種類の配合物、すなわち性質の独特な組合せまたは増強をもたらす「混和性ブレンド」 ("compatibilized blend") を示すために通常用いられている<sup>7</sup>。

生物分解性材料の分野において、強靱で有用なブレンドを開発する点での2つの最も重要な課題は、1) 重合体配合成分の相溶性 (miscibility) または混和性 (compatibility)、および2) それら成分の完全な生物分解性 (無機質化) である。例えば、微生物ポリ ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート) (PHB) は、完全に生物分解性でありながら高結晶性熱可塑物質としてのその性質から注目すべきも

の

で<sup>32,33</sup>、多くの種類の細菌により細胞内貯蔵物質として生合成されている。有効な熱可塑性プラスチックの見地から、高融点<sup>33</sup>と脆さ<sup>34</sup>がその用途を限定する<sup>35</sup>。PHBホモ重合体の限界に対する魅力的な解決は第2の重合体をブレンドすることによる。PHBはポリエチレンオキシド<sup>36</sup>、ポリ酢酸ビニル<sup>37</sup>、ポリ弗化ビニリデン<sup>38</sup>およびポリ塩化ビニル<sup>39</sup>と相溶性のあることが示されている。ICIの米国特許第4,393,167号はPHBおよびPHB/Vと塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニルおよびポリアクリロニトリルとのポリマーブレンドを開示している<sup>40</sup>。ブレンド成分として入れられるこれらの石油ベースのプラスチックのすべてが生物分解性であるのではなく、したがって前記のようにせいぜい部分的に生物崩壊性であって、完全に生物分解性ではない。

PHB/Vとセルロースエステルとのブレンドが報告されたが、ブレンドフィルムに関する環境的ならびに酵素的分析評価は、PHB/V分解に対するセルロースエステルの強い抑制効果を示した<sup>41</sup>。上記したように、このことは、そのような高DS多糖類について予期されるものである<sup>23</sup>。

TONER重合体は、ユニオンカーバイドから市販されているポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)樹脂である。いくつかの米国特許が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートなどを含むポリオレフィンにより配合物の相溶性が変化することを開示している<sup>42-44</sup>。PCLは完全に生物分解性であることが知られている数少ない石油ベースの合成重合体の1つである<sup>45-49</sup>。PCLは生物分解性重合体ではあるが、PCLと前記したような通常の生物分解性ではないプラスチックとの配合物はせいぜい生物崩壊性であって、完全に生物分解性ではない。

混和性/相溶性および生物分解性の両方の必要条件を満たす生物分解性ブレンドの例として、天然の微生物PHBと合成PHB類似体とのブレンドが挙げられる<sup>26-31</sup>。適度の立体規則度を有する合成PHBは生物分解性であるために<sup>50,51</sup>、そのブレンドもこの性質を保持するのである<sup>31</sup>。報告されたもう一つの生物分解性のある配合物はPHB/VとPCLとのブレンドである<sup>52</sup>。

本発明は、成形用生成物とフィルムを作るために、混和化 (compatibilized) され且つ完全に生物分解性のある成分を含有するブレンド系の調製方法を記載す

る。混和化されたブレンド系が、生物分解性で疎水性のデンプンエステルを生物分解性のポリエステルとブレンドすることにより意図され作られる。生物分解性ポリエステルの例として、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリ (ビニルアセート-co-ビニルアルコール) (PVAc/VAc)、ポリ乳酸またはポリラクチド (PLA)、ポリグリコール酸またはポリグリコリド (PGA) および関連コポリエステル、例えば立体異性体の多様な組合せ、細菌および合成のポリ ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート) (PHB)、ポリ ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co- $\beta$ -ヒドロキシバリレート) (PHB/V) および他のポリ ( $\beta$ -ヒドロキシアルカノエート) (PHA) それに脂肪族生分解性ポリエステルなどが挙げられる。

上記ブレンドについて良好な加工性と機械的物性を達成することが望ましい。しかし、そのように加工可能な生成物は生物分解性でもあることが必要とされている。農業資源を利用し、これらの資源を環境的に問題のない方法で自然に戻させる新しいデンプン系材料を開発する必要がある。本発明は環境的に適合した新しい高分子材料を提供する。

#### 本発明の要約

本発明によれば、生物分解性で疎水性のデンプンエステルおよび生物分解性ポリエステルを含有する混和性ブレンドから調製された生物分解性の成形性生成物またはフィルム生成物が提供される。

本発明は、調節された置換度を有する高分子量の熱可塑性修飾デンプン生成物および生物分解性ポリエステルおよび任意に生物分解性かつ相溶性の可塑剤および/または混和性充てん剤を含有する相溶性ブレンドを得る方法を提供する。可塑剤は、デンプンエステルおよびポリエステルと混和性のある多くの種類の生物分解性エステルからなる群から選択される。相溶性添加剤、好ましくはタルクおよび類似の無機構造用充てん剤を配合することにより、添加された物質組成に非常に高められた強度と弾性率が付与される。これらの生成物は容易に加工でき、耐水性を有し、良好な機械的性質を有している。最も重要なことは、それら重合

体は完全に生物分解性であり、それらの最終使用後に価値のある土地改良のために堆肥化される。

#### 図面の簡単な説明

本発明の他の利点は、以下の詳細な記載を参照して添付の図面と関連させて考慮すれば容易に理解できるであろう。

図 1 は、ポリエチレン、PHB/V と、修飾デンプンおよび修飾デンプン-PHB/V とのブレンドに関して Cobb 試験法により決定された水の吸収を示す棒グラフであり、ここで棒 1 はポリエチレン、棒 2 は Ex. 4-4 の PHB/V であり、棒 3 は Ex. 4-1 の修飾デンプンであり、そして棒 4 は Ex. 4-3 の 50/50 の修飾デンプン-PHB/V ブレンドである。

図 2 は、酢酸修飾/プロピオン酸修飾デンプンとポリ ( $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co-20%- $\beta$ -ヒドロキシバリレート) とのブレンド (Ex. 4-1 の 100-0、Ex. 4-2 の 80~20、Ex. 4-3 の 50~50 および Ex. 4-4 の 0-100) から調製したフィルムの DSC のグラフである。

図 3 は、プロピオン酸修飾デンプン、ポリ ( $\epsilon$ -カプロラクトン) およびトリアセチンの押出されたブレンドの DSC 熱分析を示すグラフである。

図 4 は、未修飾デンプン、デンプンエステルおよびデンプンエステルのブレンド組成物の相対的な吸水量の比較を示すグラフであり、引張試験片試料は 50% 相対湿度で 5 日間平衡化し、93% 相対湿度で保存したもの (●マスター # 11、○マスター # 8、□マスター # 12、×マスター # 7、+ PHV/V-12% HV および  $\Delta$  PCL) である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、生物分解性生成物またはフィルム生成物およびそれらの製法を提供し、この製法において、通常は、生成物は生物分解性の疎水性デンプンエステルおよび生物分解性ポリエステルを含有する混和性ブレンドから調製される。

重合体の置換度 (DS) は、1 基本単位あたり (縮合重合体の場合) または 1 単量体あたり (付加重合体の場合) に付加した置換基の (平均) 数である。この用語はセルロース化学で主に用いられており、各無水グルコース単位は 3 つの反

応基（ヒドロキシル基）を有している。この置換度はゼロ（セルロース自体）か

ら 3（完全に置換されたセルロース）の範囲にあることができる。同化学はここではデンプンにあてはまり、各グルコース部分は 3 つの反応性ヒドロキシル部位を有している。

同時出願中の特許出願<sup>5</sup>は、一般に、無水の非プロトン性溶媒中で、任意に塩基触媒の存在下に、デンプンを酸無水物、有機酸、酸塩化物、ケテンまたは他のエステル化試薬と混合して、該デンプンを酸無水物、有機酸、酸塩化物、ケテンまたは他のエステル化試薬に反応させ、前記混合ステップ中にその反応を任意に中和し、次に疎水性の生物分解性デンプンエステル生成物を形成するステップにより、生物分解性修飾デンプン重合体の調製方法を記載している。

デンプン ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> は線状重合体（アミロース）と分枝状重合体（アミロペクチン）の混合物である。基本的にアミロースは（1→4）結合の D-グルコピラノシル単位の線状重合体である。アミロペクチンは、（1→6）結合を分枝点に有しながら、（1→4）結合を含有する D-グルコピラノシル単位の高度に分枝した重合体である。本発明の修飾デンプンは、多様な種類のデンプン、例えば、National Starch and Chemical Company Corporation と American Maize Products Company から販売されている、約 75% アミロペクチン（高分子量分枝デンプン重合体）と 25% アミロース（低分子量線状デンプン重合体）を含有する普通のコーンスターチならびに 50% 以上のアミロースを含有するハイブリッドコーンスターチ生成物とともに用いることができる。多様な他のデンプン、例えばポテトスターチ、タピオカデンプン、米デンプン、小麦デンプン、カッサバデンプンおよび当業者によく知られている他のデンプンを本発明に従って利用することができる。線状デンプン重合体を多く含有する組成物は、加工性、フィルム形成性、成形性および機械的性質の点で適切な選択であることがもっとも多い。

本発明のデンプンエステル組成物は、好適には 50% 以上そして最も好適には 70% 以上のアミロース含量を有し技術的には特製デンプンとみなされるものからなる。置換度は 0.4～2.5 DS の範囲が好ましく、1.0～2.0 DS の

範囲がさらに好ましい。最も好ましい組成物は1.2～1.7DSの範囲にある。

上記デンプンは、多様な種類の酸無水物、有機酸、酸塩化物、ケテンまたは他のエステル化試薬を用いて多様なデンプンエステルとすることができる。酸無水物の例として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、マレイン酸、琥珀酸、フタル酸およびステアリン酸の無水物があり、および共重合体誘導体を誘導するためにそれら無水物の組合わせがある。そのようなデンプンエステルが同時出願中の特許出願<sup>5</sup>にしたがって作ることができる。

そのようなデンプンエステル生成物を作るための他の方法も存在し、また開発することができる。しかし、親水性で水溶性であるデンプン原料とは対照的に、これらのデンプンエステルは撥水性である疎水性生成物を形成することができることが非常に望ましい。生物分解性デンプンエステルと本発明の生物分解性ポリエステルとの配合物は、良好な加工性と良好な機械的性質を有し且つ完全に生物分解性でありながら、疎水性（撥水性）でもある生成物を提供する。

生物分解性ポリエステルの実例としては、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ（酢酸ビニル-co-ビニルアルコール）（PVAc/VAc）、ポリ乳酸またはポリラクチド（PLA）、ポリグリコール酸またはポリグリコリド（PGA）および関連コポリエステル、例えば立体異性体の多様な組合せ、細菌生産および合成のポリ（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート）（PHB）、ポリ（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co- $\beta$ -ヒドロキシバリレート）（PHB/V）および他のポリ（ $\beta$ -ヒドロキシアルカノエート）（PHA）それに脂肪族生分解性ポリエステルなどが挙げられる。

可塑剤を組成物に加えてさらに高い材料加工性と生成物柔軟性を達成することができる。デンプンエステルとポリエステルとのブレンドから調製された成形製品とフィルムは、溶媒タイプの多様な低分子量エステル可塑剤と混合することにより向上させることができる。これらの可塑剤の明白な必要条件はそれらが完全に生物分解性であることにある。そのような可塑剤の例として、多様なエステル、例えばフタル酸エステル（ジメチル-、ジエチル-、ジプロピル-、ジブチル-、



ジヘキシル、ジヘプチル-、ジオクチル-等)、ジメチル-およびジエチル琥珀酸エステルおよび関連エステル、グリセロールトリアセテート(トリアセチン)、グリセロールモノ-およびジアセテート、グリセロールモノ-、ジ-およ

びトリプロピオネート、グリセロールトリブタノエート(トリブチリン)、グリセロールモノ-およびジブタノエート、グリセロールモノ-、ジ-およびトリステアレート、および他の関連グリセロールエステル、乳酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リシノール酸エステル、他の脂肪酸エステル、エルカ酸エステル、大豆油、ひまし油および化学分野で知られている多様な他の生物分解性のあるエステルが挙げられる。好ましくは、トリアセチンが適当な可塑剤として用いられるが、それはこの物質が高柔軟性を誘導し、事実上無臭であり、比較的の高い沸点(258℃)を有し、生物分解性であり、それに1992年3月23日のケミカルマーケティングレポートに報告されているように手ごろな値段で市販されて利用できるためである。

無機および有機の充てん剤が成形品の特性の範囲を広げるために用いることができる。そのような無機充てん剤はタルク(含水珪酸マグネシウム)、二酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、砂、白亜、石灰石、珪藻土、珪酸塩、窒化ホウ素、雲母、ガラス、石英およびセラミックスそれに生物分解性のある有機充てん剤、例えばデンプン、セルロース、木材粉および繊維、ペカン繊維および化学分野でよく知られている他の無機および有機の充てん剤材料等が挙げられる。

相溶性のある添加剤、好ましくはタルクおよび類似の無機構造充てん剤を配合することにより、通常みられない高い強度と弾性率を有する材料の追加の物質組成が提供される。

上記の生物分解性デンプンエステルおよび生物分解性ポリエステルと少ない量の溶媒タイプの可塑剤との配合物を利用することにより、以下に記載する実験の部で例示されているように、全体的な処理温度を純粋なポリエステル成分の処理温度よりも十分に下げることができる。これは、さらに高い処理温度で熱分解し、したがってさらに狭い処理範囲を有している高融点ポリエステル、例えばPH

BおよびPHB/Vを用いた製造には特に重要である。この向上は配合プロセスにより達成される混和性に起因し、ポリエステル成分の結晶性の微細構造および／または多相材料の形態に変化をもたらしてそれをさらに低い温度で処理可能とすることが期待されている。これらのファクターに重要であるのは配合された成分の混和性である。

本発明の生成物は撥水性の性質を持ちながらも、さらにそれらの生物分解性を保持する。デンプンエステルの耐水性は、高分子量の生物分解ポリエステル、特に半結晶ポリエステル、例えばPCLまたはPHB/V、および同様な生物分解性ポリエステルに配合させることにより向上する。これは、さらにデンプンエステル成分の適当な置換度および分子量を設計することにより、配合組成物、ポリエステルの選択、共重合体組成物、および可塑剤組成物により達成される。

本発明は当分野で知られている多様な方法、例えば当業者に公知の押出ペレット化、射出成形およびフィルム形成法により加工することができる。例えば、本発明にしたがって作られる生物分解性デンプンエステル生成物は、射出成形により多様な種類の成形品が得られ、押出流延により半透明の柔軟フィルムならびに透明なフィルムが得られる。

以下の実験例は、生物分解性で疎水性のデンプンエステルと生物分解性ポリエステル、そして任意に生物分解性の相溶性可塑剤および／または混和性充てん剤を含有する生物分解生成物の形成に関して本発明の有用性を示すものである。

堆肥化実験で本発明にしたがって作られる材料の例は生物分解性を確実にするものである。

#### 実施例：

##### 実施例 1：

デンプン修飾反応は同時出願中の特許出願<sup>5</sup>に記載の方法にしたがって以下の通り実施した。National Starch and Chemical Corp. から得られた1502gの乾燥Hylo n V I I 高アミロースコーンスターチ(=9.25モルのアンヒドログルコース繰返し単位；含水量約2000ppm)を10リットルの無水DMSO(含水量約250ppm)に速い機械攪拌下に約20~25℃で10ガ

ロンのジャケット付容器中で分散させた。その混合物を機械攪拌下に窒素雰囲気  
で $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に約10分間加熱することにより分散液を溶解した。次に、この混  
合物を室温(約 $25^{\circ}\text{C}$ )に冷却した。90 gのDMA P粉末を室温にて2.5リ  
ットルの無水DMS Oに溶解し、前記容器に加えた。次に、1558 gの炭酸水  
素ナトリウム粉末(酸無水物に対しておよそ等モル量)を攪拌中の前記容器に加

えた。デンプンの修飾は、10ガロン容器のジャケット中を冷却水を循環させる  
ことにより反応温度を $30^{\circ}\text{C}$ 以下に保ちながら2284 g (2075 ml)の無  
水プロピオン酸(=17.6モル; DS理論値=1.9)を1時間にわたって添  
加することにより達成された。反応開始時のバッチでの添加とは反対に、一定時  
間にわたる酸無水物の連続的なゆっくりとした添加は反応発熱量の調節および反  
応中の中和剤に対する無水物生成酸の平均比率を最小限にする利点を有している  
。この結果、これらの反応条件は混合物中のデンプンまたは修飾デンプンの分子  
量の減少を最小としている。生成物を激しい機械攪拌下に約20ガロン(約75  
リットル)の水中に析出させることにより回収し、圧力フィルター上で濾別した  
。pH=7.3が析出物について記録され、これを約20ガロンの水(pH約9  
.4)で5回洗浄して、5回目の洗浄で最終pHは8.6を示した。生成物断片  
を複数のステンレス鋼トレー上に1/2インチ厚さの層にして通常の送風乾燥器  
に $55^{\circ}\text{C}$ で48時間置くことにより乾燥させた。90%の収率が得られた。発表  
された方法にしたがって<sup>53</sup>、加水分解試料の3回の滴定により置換度(DS)は  
DS=1.77、1.69および1.69と測定された。DS=1.4は酸無水  
物の変換に基づいて算出された。

#### 実施例2：

2108 gの炭酸水素ナトリウムを添加した15リットルの無水DMS O中の  
2250 gの乾燥Hy l o n V I I 高アミロースコーンスターチおよび1.7  
5リットルの無水DMS O中に溶解させた122 gのDMA Pを用いて実施例1  
に記載の方法にしたがった。3434 g (3119 ml)の無水プロピオン酸(  
DS理論値=1.9)を1時間にわたって容器に加えた。次に、2リットルの無  
水DMS O中の68.1 gの無水マレイン酸(DS理論値=0.05)溶液を1

5分間にわたって容器に加えた。pH=7.5が析出物について記録され、これを約20ガロンの水(pH約9.4)で5回洗浄して、5回目の洗浄で最終pHは9.4を示した。デンプンエステル生成物の収率は88%であった。DS=1.4は酸無水物の変換に基づいて算出された。

#### 実施例3：

デンプン修飾反応を以下のとおり行なった。45.5gの乾燥Hyilon V I I 高アミロースコーンスターチ(=0.28モルのアンヒドログルコース繰返し単位；水含量約2000ppm)を300mlの無水DMSO(水含量約250ppm)に速い機械攪拌下に約20~25℃で500mlの四ッ口フラスコ中で分散させた。その混合物を機械攪拌下に窒素雰囲気中で80±5℃に約10分間加熱することにより分散液を溶解した。次に、この混合物を室温(約25℃)まで冷却し、31.7gの無水酢酸(=0.31モル；DS理論値=1.1)および41.9gの無水プロピオン酸(=0.32モル；DS理論値=1.2)を30分間にわたってゆっくりと加えてデンプンの析出を防止した。デンプン修飾は、氷/水槽で冷却することで反応温度を30℃以下に保ちながら3.2gのDMAP(25mlの無水DMSOに溶解させたもの)を30分間にわたって添加することにより達成された。生成物を激しく機械攪拌しながら10倍過剰量の水に析出させることにより回収した。水/析出物混合物をブレンダーで破碎して析出を向上させた。pH=3.5が析出物について記録され、これを約1リットルの水(pH約9.4)で7回洗浄して、7回目の洗浄で最終pHは8.2を示した。生成物をブフナー漏斗上で濾過して、その試料塊を55℃の真空オープン中のテフロントレー上に置き、該オープン中に乾燥窒素の安定流を24時間通すことにより乾燥させた。91%の収率が得られた。酸無水物の反応性が等しいと仮定して、DS=1.8が酸無水物の変換に基づいて算出された。

#### 実施例4：

修飾デンプン共重合体およびβ-ヒドロキシブチレート/β-ヒドロキシバリレートかPHB/Vの共重合体を含有する配合物を調製した。PHB/V試料を、約20モル%β-ヒドロキシバリレートを含有する高純度の医薬品級の共重合

体であり、英国の Imperial Chemical Industries (ICI) から得られたものである。この修飾デンブンは、同時出願中の特許出願<sup>5</sup>に記載の方法にしたがって、全体的な置換度 (DS) 約 1.8 を有するデンブン共重合体を得るために 50/50 の比率の無水酢酸と無水プロピオン酸を用いて上記の実施例 3 において調製した。表 1 に示す組成にしたがって、45/55 体積%のアセトン/塩化メチレンの溶液配合物を調製した。

0.010 インチ流延用ブレードを用いてフィルムをガラス板上に流延し、10 分間 60℃ で乾燥させた。次に、これら試料を 10 分間 65℃ で真空オープンを用いて乾燥させて残留アセトン溶媒を除去した。最初の 10 分間の乾燥段階後に、比較的脆い純粋なデンブンエステル (Ex. 4-1) を除いた表 1 に記載のすべての組成物による、溶液流延フィルムはガラス表面から容易に持ち上がり、柔軟性が高く、透明であった。前記の純粋なデンブンエステルフィルムは、軟質フィルムを与えるには、普通には少量のエステル可塑剤を必要する<sup>5</sup>。得られた透明度はこれら 2 種類のエステル重合体の相溶性を示しており、このことが本発明の重要な特徴である。

図 1 は、修飾デンブンを PHB/V 等のポリエステルに配合することは、フィルムを水と直接に接触させて置いたときに水の吸収を減少させることを示している。デンブンエステルフィルムの吸水量は  $0.987 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$  (4 時間) で既にかかなり低いが、その配合物に関してはさらに  $0.135 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$  (4 時間) に減少した。24 時間後、この配合物は  $0.167 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$  であまり多くの水を吸収しなかった。吸水量は Cobb 試験 (Tappi T441-69 および ASTM D2044-68;  $12.56 \text{ cm}^2$  の表面積を有する 4.0 cm 環) を用いて決定した。

#### 実施例 5:

DSC (示差走査熱量法) 走査の比較により、デンブンエステル組成物と生物分解性ポリエステルまたはコポリエステルとの通常みられない混和性の証拠が得られた。実施例 4 で調製され、酢酸/プロピオン酸で修飾したデンブンと PHB

／V-20%HVを含有する溶液流延フィルムのDSC走査を図2に示す。それらの組成は表1に示す。図2は、同時出願中の特許出願<sup>5</sup>でデンプンエステル組成物について記載されているように、酢酸塩／プロピオン酸塩で修飾したデンプン（Ex. 4-1参照）が主に無定形の重合体であり、観察できる溶解吸熱を示さずに、138℃あたりで明らかなガラス転移を示している。Ex. 4-3の配合物に関して、138℃あたりのデンプン成分による元のガラス転移は存在しない（図2）。50／50ブレンド（PHB／V-20%HVの43J/gに比較して19／0.5=38）について予測されるように、融解エンタルピー $\Delta H_m$ は純粋なPHB／V成分の値の約半分である（図2のEx. 4-4を参照）。138℃でのガラス転移がないのは、おそらくそれがPHB／V成分の溶解ピーク下にシフトしたために存在しないのであろう。T<sub>g</sub>のこのシフト（下記のように、デンプンエステルとPHB／V-12%PCLとのいくつかの他の配合物についても観察されている）は、半結晶性PHB／Vポリエステルの無定形成分が無定形デンプンエステル重合体鎖と相溶性を有することを示唆している。これらの結果は、デンプンエステルが結晶性PHB／V成分と非相溶性を有し、それから大部分が分離されることも示している。結晶性成分とのこの非相溶性にもかかわらず、無定形PHB／V成分とデンプンエステル相とは相溶性であるために、混和化ブレンド（ポリマーアロイ）が得られる。この混和化はこれらのデンプンエステル／ポリエステルブレンドに独特な性質を付与する。

デンプンエステルとPHB／Vの80／20ブレンド（図2のEx. 4-2を参照されたい）に関して、50／50ブレンドについても観察されたように、 $\Delta H_m$ はPHB／V成分の重量分率（PHB／V-20%HVについての43J/gに比較して、8.8／0.2=44）に比例することが観察された。しかし、50／50配合物とは異なり、修飾デンプンの元のガラス転移は80／20配合物のDSCで観察された（図2のEx. 4-2を参照）。デンプンエステルは大

過剰に存在しているために、無定形デンプンエステルの一部のみをPHB／V重合体の無定形成分に溶解させることができる。したがって、観察されたT<sub>g</sub>は、PHB／V重合体の無定形成分に含まれないデンプンエステル相によるものであ

る。このことは、さらに、ガラス転移の大きさ $\Delta H_g$ は、80/20配合物についてデンプンエステル成分の重量分率に基づいて予想された値よりも低いという観察により支持されている。無定形PHB/V成分は半結晶性PHB/V重合鎖の一体部分であるために、PHB/V結晶ドメインに近接するように保持されていることに注意されたい。表2はこれらについて観察された熱転移の要約である。

表3は、プロピオン酸修飾デンプン（実施例1に記載の方法にしたがって調製したもの）、ポリ（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co-12%- $\beta$ -ヒドロキシバリレート）および10%と20%のトリアセチン可塑剤を含有する押出配合組成物について同様な結果を示している。これらの配合物は、PHB/Vの効果的な結晶化のために通常用いられる1%窒化ホウ素核剤も含むものであった<sup>54</sup>。上記の溶液流延配合物で観察されたように、ガラス転移温度 $T_g$ は低温にシフトしながら、PHB/V成分の結晶性が維持されている。さらに、これらの結果は、半結晶性ポリエステルをデンプンエステルとエステル可塑剤に配合することにより溶解温度（したがって加工温度）が低下することを示している。溶媒タイプのエステル可塑剤に対するデンプンエステルの相溶性は同時出願中の特許出願<sup>5</sup>に記載されている。表4はそのような溶媒タイプのエステル可塑剤に対するPHB/Vの混和性を示している。これらの結果は、すべての3成分（すなわちデンプンエステル、ポリエステルおよびエステル可塑剤）が互いに混和性があることを示している。

このデンプンのエステル-ポリエステル混和性のもう一つの実例（図3と表5を参照されたい）をプロピオン酸修飾デンプン（実施例1に記載の方法にしたがって調製したもの）とポリ（ $\epsilon$ -カプロラクトン）（PCL）とのブレンドにより示す。Ex. 5-4のブレンドに関して、二つの重合体の $T_g$ 間の中間組成物で単一の $T_g$ に加えて、結晶PCL成分による鋭い溶解ピークが観察された（図3/表5）。このことは、PHB/V配合物と同じ方法で、無定形デンプンエス

テル重合体に対する無定形のPCL成分の高い相溶度を示している。

これらの結果は、向上した加工性と性質を有する互いに混和性のある新規な多

成分配合組成物が実現したことを示すために役立つものである。

実施例 6：

本実施例で用いたデンプンエステルは実施例 1 と 2 に記載の方法で調製したものであり、これは同時出願中の特許出願<sup>5</sup>にも記載されている。

本発明により調製されたデンプンエステルとデンプンエステル配合物の熱可塑的挙動を示すために、12 組成物を表 6 に挙げる（マスターバッチ 1～12）。生物分解性ポリエステル<sup>6</sup>の例としてポリカプロラクトン（PCL）またはポリ（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co- $\beta$ -ヒドロキシバリレート）（PHB/V）を含有する配合物を調製した。PCL の試料は、ユニオンカーバイドから入手した TONE 重合体 P-767 であった。PHB/V 試料は約 12 モル%の  $\beta$ -ヒドロキシバリレートを含有する工業品級の共重合体であり、英国の Imperial Chemical Industries（ICI）から入手したものである。通常のプラスチックタイプの加工装置を特別な変更をせずに用いてこれらのマスターバッチを加工した。引張強さ、初期弾性率および破断点伸び等の機械的性質の測定のために、マスターバッチを二軸スクリー押出を用いて押出して、引張試験片へと射出成形した。表 6 に示すマスターバッチは、可塑剤の均一な分散のためにタンブラー型の 8 クォートステンレス鋼混合室、内部混合攪拌機および液体注入補助装置を備えたコンテナ式バッチミキサーを用いて調製した。この固体用ミキサーは修飾デンプンエステル粉末の均一な混合物に、ポリエステル、可塑剤および他の添加剤、例えば充てん剤や核剤（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート/バリレート共重合体については約 1%の窒化ホウ素を加えた<sup>54</sup>）を供給した。ペレット製造機とともに、3.0 cm 直径のスクリー（L/D=14）および 2 オリフィスダイを有する二軸スクリー押出機を用いて、マスターバッチ 1～12 の粉末を 105℃（領域 1：供給）、165℃（領域 2）、165℃（領域 3）および 155℃（領域 4：ダイ）の温度で加工してペレット化（または粒状化）樹脂を得た。射出成形引張試験片を作成し、ASTM スタンダード法 # D638-91（タイプ I 引張試験片を使用）に準じて試験した。約 10 個の引張試験片の 3 セットを 10、50 および 93±5% の相対湿度条件で 48 時間平衡化した。それらの機械的性質を表 7 に



示す。

表7は、低相対湿度、中間相対湿度および高相対湿度で平衡化させた試験片試料についての機械強度（最大P s i）、剛性（ヤング率）および破断点伸びを示し、修飾デンプン組成物を生物分解性ポリエステル含有の配合物と比較している。修飾デンプン組成物に関して達成することのできた機械的性質は、同時出願中の発明にも記載されているが、ポリスチレンの範囲（すなわち、例えばマスターバッチの3試料）にある。これは、これら生物分解性がある生物に基づくプラスチックを1回使用の多様な用途、例えばポリスチレンタイプの使い捨て食器類および多様な包装材料ために用いることができる可能性を示している。これらのデンプンエステル組成物は、相対湿度レベルの上昇とともに外観を大きく変化させることはなかった。相対的に小さい変化が相対湿度の上昇とともに機械的性質（表7）に観察された。同じ条件下に、未修飾のデンプン組成物（同時出願中の特許出願の表2のマスターバッチ）は粘性を得てかなりの膨潤と割れおよび表面変形を示した。

さらに、表7と表8は、充てん剤の添加により達成された機械的強度（最大P s i）と剛性（ヤング率）の顕著な向上を示している。表8は50%相対湿度での機械的性質を比較している。デンプンエステル組成物は、同様な配合組成物（すなわち同じ量の可塑剤と充てん剤を有しているもの）と比較されている。マスターバッチ6対7および11対12から調製された試料に関する機械的性質を比較することにより、そのようなポリエステルの添加は対応するデンプンエステル組成物の機械的強度を事実上維持させながら、弾性率を減少させて且つ破断点伸びを増加させることを推論することができる。したがって、同様な強度を有するがさらに高い柔軟性を有するさらに靱性のある材料が得られる。さらに、このことは1対4および1対8の比較により確認される。

図8におけるマスターバッチ4対5および8対9から調製された試料に関する機械的性質の比較により、弾性率はタルクの添加により著しく向上できることを示している。さらに、これらの結果は、充てん剤の添加によりこれらの配合物に

ついて観察され達成された最大引張強度の上昇を示している。充てん剤を高分子

樹脂に添加することから生じる弾性率の上昇は当業者にはよく知られている。しかし、ここで観察された配合組成物についてのタルクまたは他の充てん剤の添加による機械的強度の対応する上昇は本発明の独特な実施態様である。弾性率と引張強度の観察された上昇は、限定されることなく、同時出願中の特許出願<sup>5</sup>に記載されているように、充てん剤表面での修飾デンプン重合体の良好なぬれの結果としてもたらした修飾デンプン成分に主によるものであろう。このことは、対応するタルク充てん配合組成物と比較（例えば、表8中の3対5、3対9および2対9）されたタルク充てん修飾デンプン組成物について決定されたさらに高い引張強度により支持されている。

実施例7：

図1に示した実験が、液体の水をフィルムに直接接触させたものによる一方で、この実施例は一定で高相対湿度での水蒸気吸収の結果を示している。引張試験片試料を50%相対湿度（RH）で5日間平衡化し、93%RHで保存した。3つの引張試験片に吸収された水の増加を重量測定法により決定し、それら試料の表面積に対し標準化させた。平均値を図4に示すが、ここでは、同時出願中の特許出願<sup>5</sup>にも記載されているように、未修飾のデンプン組成物に比較したときのデンプンエステル組成物の向上した耐湿性が示されている。さらに、図4は、生物分解性ポリエステルに配合することによって、耐湿性がさらに向上可能であることを示している。

実施例8：

押出フィルムの作成のためには修飾デンプンと生物分解性ポリエステルおよび可塑剤との十分な混合が必須であることがわかった。したがって、252.6gのプロピオニル化デンプン粉末（実施例1の方法で調製）をブレンダーを用いて252.4gのPHB/V-12%v、126.9gのトリアセチンおよび6.3gの窒化ホウ素（40/40/20/1）と完全に混合した。この混合物を直径3.0cmのスクリー（L/D=14）および2つのオリフィスダイを有する二軸スクリー押出機を用いて押出した。この粉末は50℃（領域1：供給）、157℃（領域2）、147℃（領域3）および127℃（領域4：ダイ）の

温度で加工し、ペレット化（または粒状化）して通常の市販プラスチックペレットを連想させる樹脂ペレットを得た。次に、これらのペレットを、8インチフィルムガイおよび3段の冷却ローラーおよびフィルム巻取機を備え、直径1インチのスクリー（ $L/D=24$ ）を有する単軸スクリー押出機を用いて押出した。温度はおおよそ93℃（領域1：供給）、121℃（領域2）、121℃（領域3）および121℃（領域4：ダイ）であった。冷却ローラーは約40℃に保った。得られたフィルムは半透明で柔軟性があり、冷却ロールの速度に依存しながら1～10ミル（1000分の1インチ）の厚みを有していた。本発明に記載のデンプンエステル／ポリエステル配合物の耐湿性の結果として、熱可塑性フィルム上に置かれた水の小滴は表面上に玉となって付着したままであった。透明性、柔軟性および耐湿性の同様な観察が実施例4で調製された溶液流延フィルムについて見られた。

実施例9：

実施例8の方法にしたがった。したがって、ブレンダーを用いて（実施例1に記載の方法により調製された）プロピオニル化デンプン粉末をPLC TONE重合体P-767およびトリアセチンに38対53対9の比率で完全に混合した。この混合物を二軸スクリー押出機を用いて50℃（領域1：供給）、110℃（領域2）、110℃（領域3）および105℃（領域4：ダイ）の温度で押出してペレット化（または粒状化）して、慣用の市販プラスチックペレットを連想させる樹脂ペレットを得た。次に、これらのペレットを単軸スクリー押出機を用いて約50℃（領域1：供給）、110℃（領域2）、110℃（領域3）および110℃（領域4：ダイ）の温度で押出した。冷却ローラーは約18℃に保った。得られたフィルムは半透明で柔軟性があり、冷却ロールの速度に依存しながら1～10ミル（1000分の1インチ）の厚みを有していた。本発明に記載された修飾デンプンとポリエステル配合物の耐湿性の結果として、熱可塑性フィルム上に置かれた水の小滴は表面上に玉となって付着したままであった。透明性、柔軟性および耐湿性の同様な観察が溶液流延フィルムについて見られた。

上記の実例は、本発明が、環境的に健全な方法で自然に戻ることができる農業

資源を利用する新しいデンプン系材料を提供することを示すものである。本発明にしたがって作られた高分子材料は環境的に適合性があり、このことは熱可塑性でありながら、それらの対応する有機（リグノセルロース系）材料に似た方法で適当な環境条件下に分解する完全に生物分解性の材料を設計し作ることにより達成された。

本発明は説明を目的として記載されたものであり、用いられた言葉は限定的ではなく記載の性質を有するものと理解されるべきである。

本発明の多くの改良と変更が上記の記載に基づいて可能である。したがって、本発明は具体的に記載されものよりもむしろ特許請求の範囲内において実施されるものと理解されたい。

#### 参考文献

1. a) "Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunities", S. A. Barenberg, J. L. Brash, R. Narayan, A. E. Redpath, Eds., CRC Press, Boca Raton, (1990); b) "Biodegradable Polymers and Plastics", M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, E. Chiellini, Eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992).
2. D. F. Gilmore, S. Antoun, R. W. Lenz, S. Goodwin, R. Austin, R. C. Fuller, "The Fate of 'Biodegradable' Plastics in Municipal Leaf Compost", J. Industr. Microbiol., 10, 199-206, (1992).
3. a) P. Barak, Y. Coquet, T. R. Halbach, J. A. E. Molina, "Biodegradability of Polyhydroxybutyrate (co-hydroxyvalerate) and Starch-Incorporated Polyethylene Plastic Films in Soils", J. Environ. Qual., 20, 173, (1991);  
b) L. R. Krupp, W. J. Jewell, "Biodegradability of Modified Plastic Films in Controlled Biological Environments", Environ. Sci. Technol., 26, 193, (1991).
4. C. L. Swanson, R. L. Shogren, G. F. Fanta, S. H. Imam, J. Environm. Polymer Degrad. 1(2), 155-165, (1993).
5. Reising事務所 (Ethington, Barnard, Perry & Milton of Troy, Michigan) から本出願と同時出願されたDocket No. P-303 (MBI) の米国特許出願。
6. R. Narayan, "Biodegradation of Polymeric Materials (Anthropogenic Macromolecules) During Composting", Proceedings: International Composting Research Symposium, Columbus, Ohio, May 27-29, 1992.
7. R. M. Rowell, T. P. Schultz, R. Narayan, Eds., "Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass", 200th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, D.C., August 26-31, 1990, ACS Symposium Series 476, American Chemical Society, Washington, D.C., Chapter 5, pp. 57-75, (1992).
8. U.S. 4,891,404, R. Narayan, G. T. Tsao, C. J. Biermann, "Biodegradabl

e Graft Copolymers", to Purdue Research Foundation, January 1990.

9. R. Narayan, "Preparation of Corn-Based Plastics for Materials Applications", First Annual Corn Utilization Conference, June 11-12, 1987).

10. N. Stacy, Z.-J. Lu, Z.-X. Chen, R. Narayan, "Biodegradable Natural-Synthetic Polymer Graft Copolymers", Antec. pp. 1362-1364, (1989).

11. R. Narayan, R. P. Neu, "Composite Systems of Lignocellulosics with Synthetic Polymers", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 197, pp. 55-66, (1990).

12. U.S. 5,095,054, G. Lay, J. Rehm, R. F. Septo, M. Thoma, J. P. Sachetto, D. J. Lentz, J. Silbiger, "Polymer Compositions Containing Destructurized Starch", to Warner Lambert Co., Mar. 10, 1992.

13. PCT Int. Pat. Appl. WO 92/14782, C. Bastioli, V. Bellotti, A. Montino, "Biodegradable Compositions Based on Starch and Thermoplastic Polymers", Novamont S.P.A., 1992; PCT Int. Pat. Appl. WO 91/02025, C. Bastioli, V. Bellotti, G. Del Tredici, "A Polymer Composition including Destructured Starch and an Ethylene Copolymer", Novamont S.P.A., 1991; (WO 91/02023およびWO 91/02024 も参照).

14. U.S. 4,873,270, J. M. Aime, G. Mention, A. Thouzeau, "Polyurethane-Carbohydrate Based Substances which can be Calendered to Produce Biodegradable Materials", to Charbonnages De France, Oct. 10, 1989.

15. U.S. 3,850,862, R. A. Clendinning, J. E. Potts, W. D. Niegisch, "Blends of a Biodegradable Thermoplastic Dialkanoyl Polymer and a Naturally Occurring Biodegradable Product", to Union Carbide Corp., Nov. 26, 1974.

16. U.S. 3,850,863, R. A. Clendinning, J. E. Potts, W. D. Niegisch, "Blends of a Biodegradable Thermoplastic Oxyalkanoyl Polymer and a Naturally Occurring Biodegradable Product", to Union Carbide Corp., Nov. 26, 1974.

17. U.S. 4,863,655, N. L. Lacourse, P. A. Altieri, "Biodegradable Packag

ing Material and the Method of Preparation Thereof", to National Starch and Chemical Corporation, Sept. 5, 1989.

18. W. Jarowenko, "Acetylated Starch and Miscellaneous Organic Esters", Chapter 4 in "Modified Starches: Properties and Uses", O. B. Wurzburg, Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, (1986). (DS = 3.0に近い置換レベルを有する普通のデンプンエステルとアミロースエステルに関する物理データおよびフィルム特性の概説がある。)

19. Code of Federal Regulations, Title 21, Chapter 1, Part 172, Food Additives Permitted in Food for Human Consumption, Section 172.892, Food Starch-Modified, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., (1981)

20. J. W. Mullen and E. Pascu, "Possible Industrial Utilization of Starch Esters", Ind. Eng. Chem., 35, (1943).

21. C. L. Swanson, R. L. Shogren, G. F. Fanta, S. H. Imam, J. Environm. Polymer Degrad. 1 (2), 155-165, (1993).

22. I. A. Wolff, D. W. Olds, G. E. Hilbert, "Triesters of Corn Starch, Amylose, and Amylopectin", Ind. Eng. Chem., 43, 911, 1951.

23. C. J. Rivard, W. S. Adney, M. E. Himmel, D. J. Mitchell, T. B. Vinzant, K. Grohmann, L. Moens, H. Chum, "Effect of Natural Polymer Acetylation on the Anaerobic Bioconversion to Methane and Carbon Dioxide", National Renewable Energy Laboratory NREL, Appl. Biochem. Biotechnol. 34/35, 725-736, (1992).

24. A. Rudin, "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press, New York, Chapter 12, (1982).

25. a) U.S. 3,306,875, E. Cizek, "Forming Self-Condensation Products of Phenols Comprises Reacting Oxygen with Phenol where X is a H, Cl, Br, or I; R is H, or a Monovalent Substituent", to General Electric Co., Feb. 28, 1967; b) J. Stoelting, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, "Dynamic Mechanical Properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)-Polystyrene

ne Blends", Polym. Eng. Sci., 10 (3), 133, (1970).

26. S. Bloembergen, Ph. D. Thesis: "Characterization of Bacterial Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-co- $\beta$ -Hydroxyvalerate) and Synthesis of Analogues via a Non-Biochemical Approach", Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1987.

27. S. Bloembergen, D. A. Holden, T. L. Bluhm, G. K. Hamer, and R. H. Marchessault, "Synthesis of Crystalline  $\beta$ -Hydroxybutyrate/  $\beta$ -Hydroxyvalerate Copolyesters by Coordination Polymerization of  $\beta$ -Lactones", Macromolecules, 20, 3086, (1987).

28. R. H. Marchessault, T. L. Bluhm, Y. Deslandes, G. K. Hamer, W. J. Orts, P. R. Sundararajan, M. G. Taylor, S. Bloembergen and D. A. Holden, "Poly( $\beta$ -Hydroxyalkanoates: Biorefinery Polymers in Search of Applications", IUPAC International Symposium on Polymers for Advanced Technologies - Polymers for Biosystems, Israel, Aug. 1987, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 19, 235, (1988).

29. S. Bloembergen, D. A. Holden, T. L. Bluhm, G. K. Hamer, and R. H. Marchessault, "Stereoregularity in Synthetic  $\beta$ -Hydroxybutyrate and  $\beta$ -Hydroxyvalerate Homopolyesters", Macromolecules, 22, 1656, (1989).

30. S. Bloembergen, D. A. Holden, T. L. Bluhm, G. K. Hamer, and R. H. Marchessault, "Isodimorphism in Synthetic Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-co- $\beta$ -Hydroxyvalerate): Stereoregular Copolyesters from Racemic  $\beta$ -Lactones", Macromolecules, 22, 1663, (1989).

31. R. Pearce, J. Jesudason, W. Orts, R. H. Marchessault, and S. Bloembergen, "Blends of Bacterial and Synthetic Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate): Effect of Tacticity on Melting Behavior", Polymer, 33, 4647, (1992).

32. S. Bloembergen, D. A. Holden, G. K. Hamer, T. L. Bluhm, and R. H. Marchessault, "Studies of Composition and Crystallinity of Bacterial Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-co- $\beta$ -Hydroxyvalerate)", Macromolecules, 19 (11), 2865, (1986).



33. T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, C. A. Fyfe, R. P. Verigin, "Isodimorphism in Bacterial Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-co- $\beta$ -Hydroxyvalerate)", *Macromolecules*, 19 (11), 2871, (1986).
34. P. J. Barham, A. A. Keller, "The Relationship Between Microstructure and Mode of Fracture in Polyhydroxybutyrate", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 24, 69, (1986).
35. この問題に対する一つのアプローチは、Imperial Chemical Industries から BIOPOLの商標名（最近はZenecaと改称）で販売されている共重合体のポリ（ $\beta$ -ヒドロキシブチレート-co- $\beta$ -ヒドロキシバリレート）（PHB/V）の開発にあった：Europ. Pat. Appl. 0,052,459, P. A. Holmes, L. F. Wright, S. H. Collins, "High Molecular Weight Co-Polyester(s) Prepared by Fermentation Contain Hydroxybutyric Acid Units and Units of Other Hydroxy Acids", to Imperial Chemical Industries PLC, May 26, 1982; Europ. Pat. Appl. 0,069,497, P. A. Holmes, L. F. Wright, S. H. Collins, "Co-Polyester Containing Mainly 3-Hydroxybutyrate Units Obtained by Culturing Polyester-Producing Microorganism, in Presence of Metabolisable Acid, During Polyester Accumulation Stage", to Imperial Chemical Industries PLC, Jan. 12, 1983.
36. M. Avella, E. Martuscelli, "Poly-D(-)-(3-hydroxybutyrate)/Poly(ethylene oxide) Blends: Phase Diagram, Thermal and Crystallization Behavior", *Polymer*, 29, 1731, (1988).
37. P. Greco, E. Martuscelli, "Crystallization and Thermal Behavior of Poly-D(-)-(3-hydroxybutyrate)-Based Blends", *Polymer*, 30, 1475, (1989).
38. H. Marand, M. Collins, "Crystallization and Morphology of Poly(vinylidene Fluoride)/Poly(3-Hydroxybutyrate) Blends", *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer Preprints* 31, 552, (1990).
39. P. Dave, R. A. Gross, C. Brucato, S. Wong, S. P. McCarthy, "Biodegradation of Blends Containing Poly(3-hydroxybutyrate-co-valerate)", *Biotechnol. Polym., Proc. Am. Chem. Soc. Symp. Polym. Biotechnol.*, C. G. Gebel

- ein, Plenum, New York, (1991); P. Dave, M. Parikh, M. Reeve, R. A. Gross, S. P. McCarthy, "Morphological and Blend Miscibility Effects on the Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Blends", Polym. Mater. Sci. Eng., 63, 726, (1990); P. Dave, N. J. Ashar, R. A. Gross, S. P. MacCarthy, "Survey of Polymer Blends Containing Poly(3-hydroxybutyrate-co-16%hydroxyvalerate)", Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer Preprints 31 (1), 442, 1990.
40. U.S. 4,393,167, P. A. Holmes, F. M. Willmouth, A. B. Newton, "Polymer Blends Containing Polymer of Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and Chlorine or Nitrile Containing Polymer", to Imperial Chemical Industries PLC, Dec. 7, 1983.
41. D. F. Gilmore, N. Lotti, R. W. Lenz, R. C. Fuller, M. Scandola, "Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with Ester-substituted Celluloses", in "Biodegradable Polymers and Plastics", M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, E. Chiellini, Eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 251-254, (1992).
42. US 3,734,979, J. V. Koleske, E. R. Walter, "Shaped and Molded Articles of Polymer Blends Comprising Polyolefins and Lactone Polymer", to Union Carbide Chemicals and Plastics Co., May 22, 1973.
43. US 3,632,687, J. V. Koleske, E. R. Walter, "Crystalline Polymer Alloys Comprising a Polymer from Cyclic Ester and an Alkene Polymer", to Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Jan. 4, 1972.
44. US 3,867,324, R. A. Clendenning, J. E. Potts, and S. W. Cornell, "Environmentally Degradable-Biodegradable Blend of an Oxyalkanoyl Polymer and an Environmentally Degradable Ethylene Polymer", to Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Feb. 19, 1975.
45. C. V. Benedicit, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Huang, J. P. Bell, "Fungal Degradation of Polycaprolactones", J. Appl. Polym. Sci., 28, 327, (1983).

46. C. V. Benedict, J. A. Cameron, S. J. Huang, J. P. Bell, "Polycaprolactone Degradation by Mixed and Pure Cultures of Bacteria and a Yeast", *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 335, (1983).
47. W. J. Cook, J. A. Cameron, J. P. Bell, S. J. Huang, "Scanning Electron Microscopy Visualization of Biodegradation of Polycaprolactone by Fungi", *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19, 159, (1981).
48. Y. Tokiwa, T. Ando, T. Suzuki, "Degradation of Polycaprolactone by a Fungus", *J. Ferment. Technol.*, 54, 603, (1976).
49. R. D. Fields, F. Rodriguez, R. K. Finn, "Mechanical Degradation of Polyesters: Polycaprolactone Degraded by *P. pullans*", *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 3571, (1974).
50. R. H. Marchessault, C. Monasterious, J. Jesudason, B. Ramsey, I. Saracovan, J. Ramsey, T. Saito, *Polym. Degrad. Stabil.*, in press.
51. Y. Doi, N. Kumagai, N. Tanahshi, K. Mukai, "Structural Effects on Biodegradation of Microbial and Synthetic Poly(hydroxyalkanoates)", in "Biodegradable Polymers and Plastics", M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, E. Chiellini, Eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 139-148, (1992).
52. P. Dave, M. Parikh, M. Reeve, R. A. Cross, S. P. MacCarthy, "Morphological and Blend Miscibility Effects on the Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Blends", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 63, 726, (1990).
53. R. L. Whistler, Ed., "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. III - Cellulose, Academic Press, Inc., New York, pp. 201-203, (1963); (ASTM Standard Method D 871-72も参照 (Reapproved 1983)).
54. PCT Int. Pat. Appl. W091/19759, S. J. Organ, P. J. Barham, A. Webb, "Nucleation Agent for Microbiologically Produced Hydroxyalkanoate Polymers, Compositions and Process Therewith", to Imperial Chemical Industries PLC, Dec. 26, 1991.

【図1】

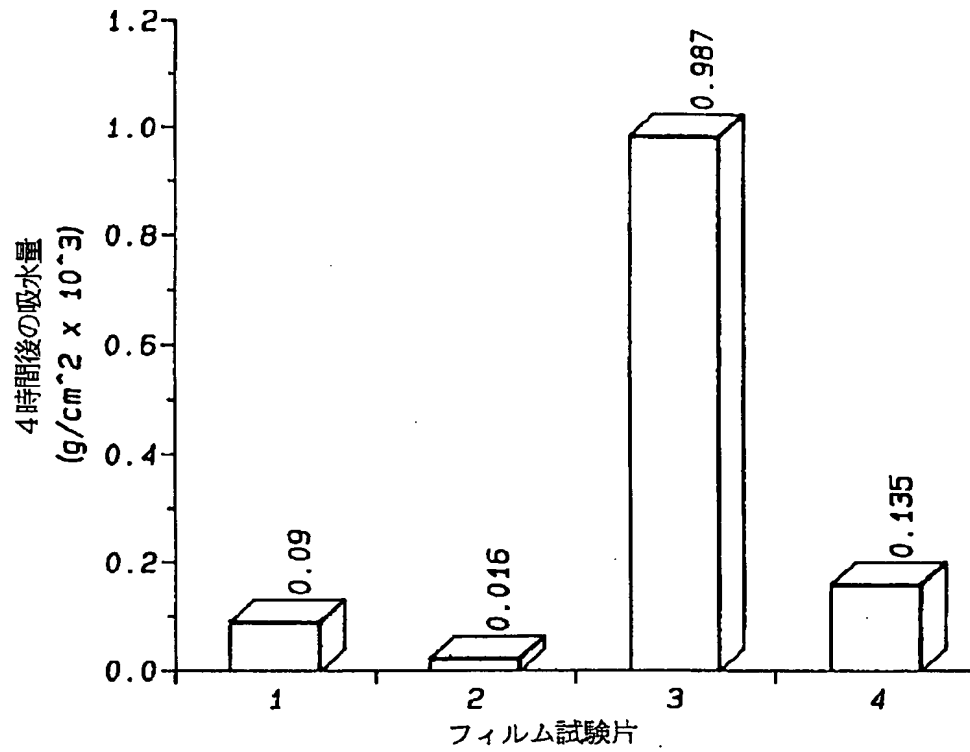
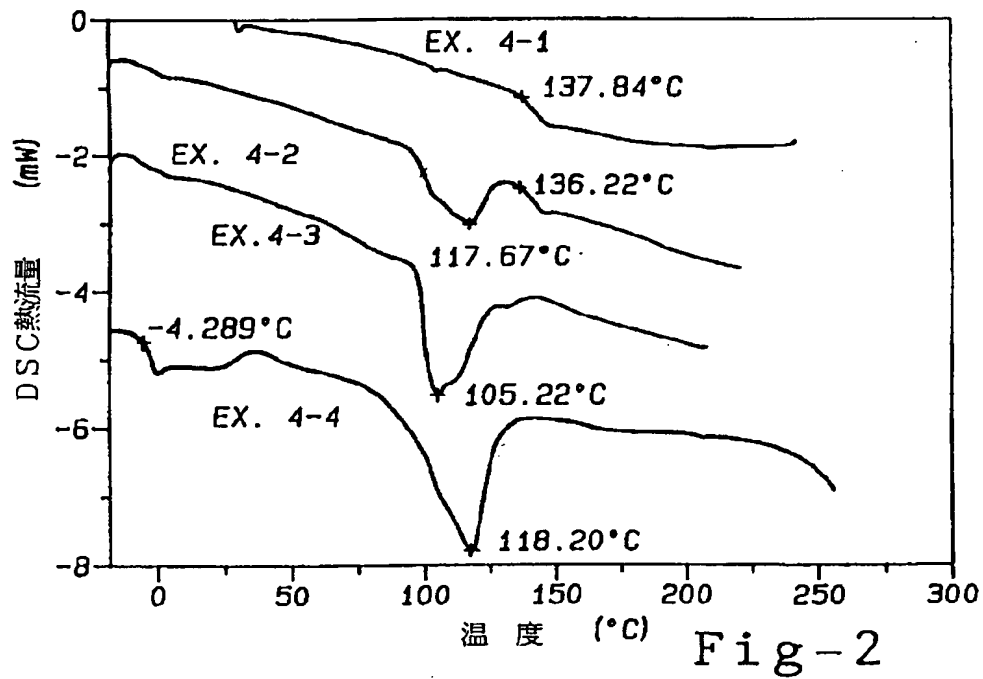


Fig-1

【图2】



【图3】

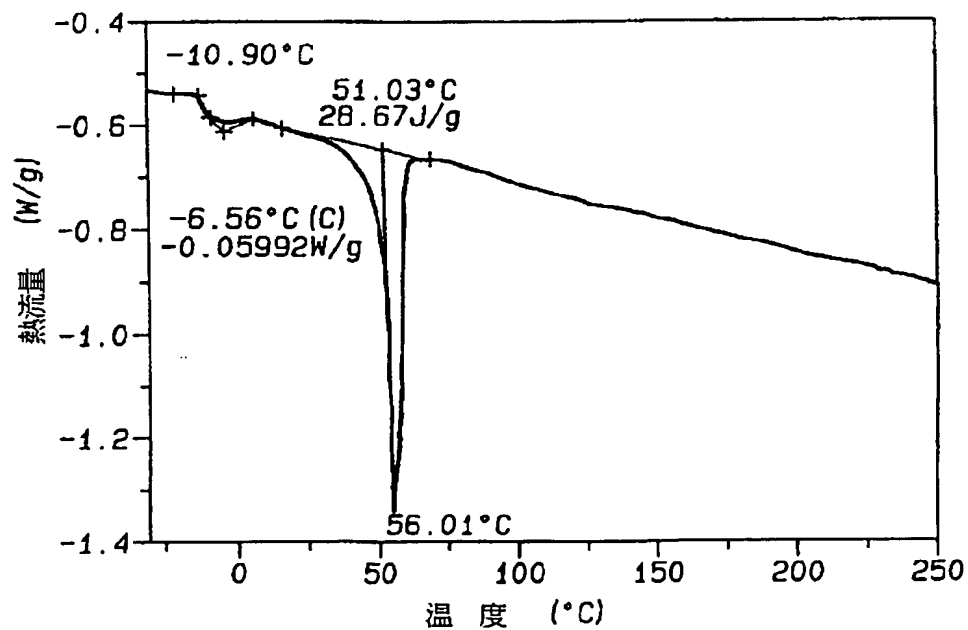


Fig-3

【図4a】

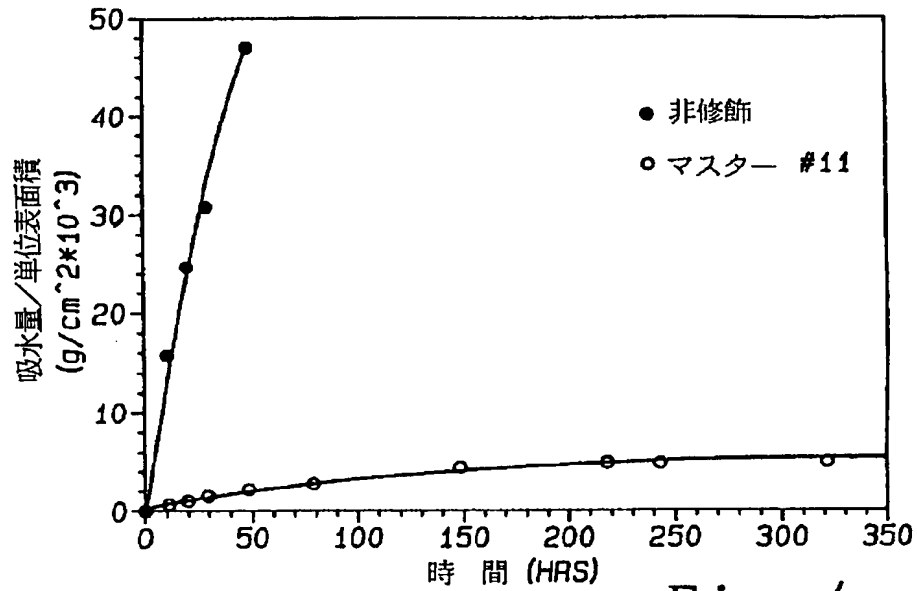


Fig-4a

【図4b】

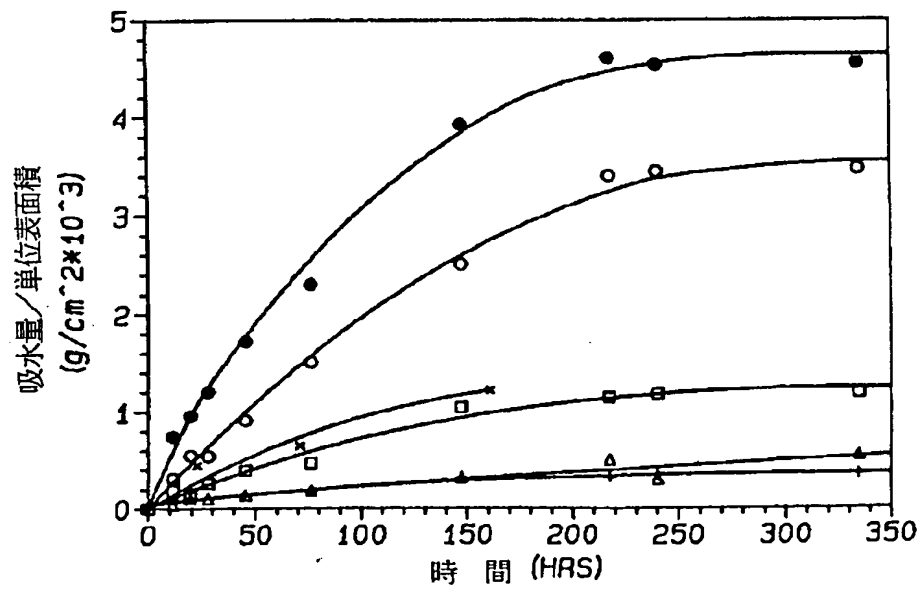


Fig-4b

## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/08308

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(3) : C08L 29/04, 67/02, 67/04

US CL : 523/128; 524/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 523/128; 524/51

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A, WO 92/16583 (PARKE, DAVIS & COMPANY) 01 October 1992, see Example 4 and claims.	1-26
X	EP, A, O 530 987 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 10 March 1993, see column 3, lines 1-16 and Example 6.	1-26
X	EP, A, O 535 994 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 April 1993, see page 2, lines 48-52 and Example 12.	1-26
X	EP, A, O 519 367 (EMS-INVENTA AG) 23 December 1992, see Abstract.	1-4, 7-17, 20-26
X	DE, A, 41 39 468 (EMS-INVENTA AG) 03 June 1993, see Abstract.	1-4, 7-17, 20-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*A document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance	*X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*E earlier document published on or after the international filing date	*Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Z document member of the same patent family
*O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
*P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

12 SEPTEMBER 1994

Date of mailing of the international search report

14 NOV 1994

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer:

PATRICIA SHORT

Telephone No. (703) 308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)\*